Ueber den

Acetylbrenztraubensäureäther, Acetylacetaldehyd, deren Derivate und über die Homologen des Benzoylacetons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Nicolaos B. Stylos

aus Epirus.

München 1888.

Buchdruckerei von Val. Höfling.

Ueber den

Acetylbrenztraubensäureäther, Acetylacetaldehyd, deren Derivate und über die Homologen des Benzoylacetons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Nicolaos B. Stylos

aus Epirus.

München 1888.

Buchdruckerei von Val. Höfling.

Herrn

Victor Synadino

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0205

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. von Baeyer, für die Theilnahme, die er stets meinen Arbeiten entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu gleicher Zeit fühle ich mich gedrungen, Herrn Privatdocenten Dr. L. Claisen, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die folgende Arbeit entstand, bestens zu danken.

Geuther war der Erste, der die Einwirkung von Natrium auf einbasische organische Säuren studirte. Er fand im Jahre 1863, dass durch Behandlung des Essigäthers mit Natrium eine bei 181° siedende Flüssigkeit entsteht, die er als Aethyldehydracetsäure bezeichnete, da sie mit Metallbasen Salze zu bilden vermag. Kurze Zeit darauf begannen Frankland und Duppa ihre classischen Untersuchungen über denselben Gegenstand und zeigten, dass der von Geuther erhaltene Körper als ein acetylirter Essigäther $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ zu betrachten sei. Der Acetessigäther sowie der Malonsäureäther und die in der jüngsten Zeit von E. Fischer entdeckten β-Diketone von der allgemeinen Formel $R . CO . CH_2 . C . OR$ bilden die wichtigsten Repräsentanten einer Gruppe von Verbindungen vom Atomverhältniss:

$$— CO . CH_2 . CO —$$

die durch ihre Umsetzungsfähigkeit, sowie durch die Leichtigkeit, mit welcher organische Reste in sie eingeführt werden können, zu den reactionsfähigsten und interessantesten der organischen Chemie gehören.

Die Entstehung des Acetessigäthers aus Natrium und Essigsäureäther deuteten Frankland und Duppa gemäss folgenden Gleichungen:

$$4\,C_2\begin{cases}H_3\\ \overline{\Theta}\\ \Theta C_2H_5\end{cases} + Na_2 = 2C_4\begin{cases}H_3\\ \overline{\Theta}\\ \overline{Na}\\ H\\ \overline{\Theta}\\ \Theta C_2H_5\end{cases} + 2\,C_2H_5\Theta H + H_2$$

Essigäther — Natraceton-Kohlensaures Aethyl — Alkohol

ferner

$$2\,C_2\begin{cases}H_3\\ \overline{\Theta}\\ \Theta C_2H_5\end{cases} + Na_2 = C_4\begin{cases}H_3\\ \overline{\Theta}\\ \overline{Na_2}\\ \overline{\Theta}\\ \Theta C_2H_5\end{cases} + C_2H_5\Theta H + H_2.$$

Essigäther — Dinatracetonkohlens. Aethyl

Dagegen interpretirte Kolbe[1]) die Einwirkung von Natrium auf Essigäther, indem er annahm, dass zuerst durch Vertretung eines Wasserstoffatoms, beziehungsweise zwei oder drei derselben, Mono-, Di- und Tri-Natriumessigäther neben einander entstehen. Der unverändert gebliebene Essigäther tritt nun mit den beiden letztgenannten Verbindungen in Wechselwirkung, wobei unter Bildung von Natriumalkoholat zwei einfach acetylirte Essigäther entstehen im Sinne folgender Gleichung:

1) $C_2\begin{Bmatrix}H\\ Na_2\end{Bmatrix}[C_2O_2]O\,.\,C_4H_5O + (C_4H_3O_2)O\,.\,C_4H_5O =$

Dinatriumessigäther — Essigäther

$$= C_2\begin{Bmatrix}H\\ Na\\ C_4H_3O_2\end{Bmatrix}[C_2O_2]O\,.\,C_4H_5O + C_4H_5O\,.\,NaO$$

Aceto-Natrium-Essigäther — Natriumäthylat.

2) $(C_2Na_3)[C_2O_2]O\,.\,C_4H_5O + (C_4H_3O_2)O\,.\,C_4H_5O =$

Trinatriumessigäther — Essigäther

$$= C_2\begin{Bmatrix}Na_2\\ C_4H_3O_2\end{Bmatrix}[C_2O_2]O\,.\,C_4H_5O + C_4H_5O\,.\,NaO.$$

Aceto-Dinatrium-Essigäther — Natriumäthylat.

[1]) Zeitschrift für Chemie 1867, 636.

Wenn der Mononatriumessigäther beim Erhitzen mit Essigäther eine gleiche Umwandlung erfährt, so muss sich freier Aceto-Essigäther gleichzeitig bilden, welcher weder von Geuther, noch von Frankland und Duppa erhalten wurde.

Verschiedene andere Forscher, wie Wanklyn[1]), Wislicenus[2]), beschäftigten sich mit demselben Gegenstande, ohne den Abschluss dieser vielfach besprochenen Frage herbeigeführt zu haben.

Der sogenannten Frankland-Duppa'schen Auffassung stellte Claisen in der letzten Zeit eine andere Ansicht gegenüber, dass nämlich zuerst durch Einwirkung von Natrium auf den beigemengten Alkohol Natriumalkoholat sich bildet, welches mit Essigsäureäther eine additionelle Verbindung von folgender Formel eingeht:

$$CH_3C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa.\end{cases}$$

Dieses intermediär gebildete Produkt reagirt nun auf ein zweites Molekül Essigäther unter Bildung von Acetessigäther und Alkohol nach folgendem Schema:

$$CH_3C\begin{cases}-OC_2H_5\\-OC_2H_5\\-ONa\end{cases} - H_2\ CH.COOC_2H_5$$
$$= CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

Dies erklärt auch leicht, warum alkoholhaltiger Essigäther viel leichter mit Natrium reagirt als ganz reiner alkoholfreier. Die Menge des Alkohols, die zur Einleitung der Reaction nothwendig ist, braucht übrigens nur eine minimale zu sein, da, wie man bei Betrachtung obiger Gleichung leicht

[1]) Zeitschrift f. Ch. 1865, 20.
[2]) Ann. 186, 161.

ersieht, der zur Fortsetzung der Reaction nöthige Alkohol nach einmal begonnener Umsetzung von den Reactionscomponenten selbst geliefert wird.

Die von Claisen aufgestellte Ansicht gründet sich auf eine Beobachtung des genannten Chemikers beim Einwirken von Benzoësäureäther auf Natriumäthylat. Es bildet sich dabei eine additionelle Verbindung

$$C_6H_5C \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ ONa \end{matrix}$$

welche mit Säureäthern, Ketonen etc. leicht reagirt und Körper liefert, die entweder als Ketosäuren oder als Diketone oder als Ketoaldehyde zu bezeichnen sind.

Eine weitere Stütze dieser Ansicht besteht darin, dass viele dieser Condensationen, wie auch im experimentellen Theil gezeigt werden wird, sich nicht bloss durch alkoholfreies Natriumäthylat, sondern auch durch ganz verdünnte alkoholische Lösungen desselben bewirken lassen, unter Umständen also, wo von einer directen Alkoholentziehung nicht wohl die Rede sein kann.

Die Möglichkeit einer additionellen Verbindung ist auch von Baeyer berücksichtigt und experimentell geprüft worden. Die dabei negativ ausgefallenen Resultate bewogen ihn jedoch, der Frankland-Duppa'schen Auffassung den Vorzug zu geben.

Es schien nun von Interesse zu sein, auch ein Gemisch von Säureäthern der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat zu unterwerfen und festzustellen, ob hier die Reaction analog der Acetessigätherbildung vor sich gehe. Vor Allem wurde der Benzoësäureäther zur Untersuchung herbeigezogen, von dem man wusste, dass er mit Natriumäthylat eine Verbindung eingeht, und der Wechselwirkung des Essigäthers unterworfen in der Hoffnung, einen dem Acetessigäther ganz

analog constituirten Körper, den Benzoylessigäther zu erhalten. In der That gelang es Claisen und Lowman[1]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Benzoëäther und Essigäther den gesuchten Körper darzustellen. Es entsteht zunächst die Orthoverbindung des Benzoësäureäthers, welche mit einem Molekül Essigäther unter Abspaltung von Alkohol den Benzoylessigäther bildet:

$$C_6H_5C\begin{vmatrix}-OC_2H_5\\-OC_2H_5\\-ONa\end{vmatrix}+H_2\Big|.CH.COOC_2H_5 =$$

$$= C_6H_5C.(ONa):CH.COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

Ferner wurde die Einwirkung des Benzoëäthers auf Aceton und Acetophenon untersucht, wobei in dem einen Falle Benzoylaceton, in dem anderen Benzoylacetophenon nach folgenden Gleichungen gebildet werden:

1) $$C_6H_5C\begin{vmatrix}-OC_2H_5\\-OC_2H_5\\-ONa\end{vmatrix}-H_2.CH.COCH_3 =$$

$$= C_6H_5C.(ONa):CH.CO.CH_3 + 2C_2H_5OH.$$

2) $$C_6H_5C\begin{vmatrix}-OC_2H_5\\-OC_2H_5\\-ONa\end{vmatrix}+H_2\Big|.CH.CO.C_6H_5 =$$

$$= C_6H_5C.(ONa):CH.CO.C_6H_5 + C_2H_6OH.$$

Diese Ketone können, wie man leicht ersieht, auf doppelte Weise dargestellt werden; so kann z. B. das Benzoylaceton $C_6H_5COCH_2.COCH_3$ entweder, wie in dem vorstehenden Fall, aus Benzoëäther und Aceton oder aus Acetophenon und

[1]) Berichte der d. chem. Ges. XIX, p. 651.

Essigäther entstehen, wobei in beiden Fällen derselbe Körper resultiren muss:

$$C_6 . H_5 CO.OC_2H_5 + H.CH_2COCH_3 = C_6H_5COCH_2COCH_3 + C_2H_5OH,$$

eine Anschauung, welche durch das Experiment vollständig bestätigt wurde.

Die Einführung von Säureradicalen in andere Säuren oder Ketone kann nicht allein durch Natriumaethylat, sondern auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Säuren bewerkstelligt werden. So hat z. B. Wislicenus[1]), indem er auf ein Gemenge von Oxalsäure- und Essigsäureäther Natrium einwirken liess, einen Körper von der Constitution:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CO \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

erhalten, den er als Oxalessigäther bezeichnet.

In seinen weiteren Untersuchungen gelang es Wislicenus, durch Einwirkung zweier Moleküle Essigäther auf Oxalsäureäther den von Fittig und Daimler[2]) in der letzten Zeit aus Oxalsäureäther, Monochloressigsäureäther und Zink erhaltenen Ketipinsäureäther darzustellen, eine Reaction, die er folgendermassen formulirt:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} | \\ | \\ | \end{matrix} \begin{matrix} H.CHNa.CO_2C_2H_5 \\ \\ H.CHNa.CO_2C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO.CHNa.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO.CHNa.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

[1]) Ber. XIX, 3235; XX, 589.
[2]) Ber. XX, 202.

oder

$$\begin{matrix} CO.O\overline{C_2H_5} + H.CHNa.CO\,OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \quad H.CH.Na.COOC_2H_5 \; = \; \begin{matrix} CO.CHNa.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CHNa.CO.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

Seine Versuche hat er weiter auf Oxaläther und Phenylessigäther ausgedehnt, wobei er die Phenylbrenztraubensäure erhielt.

Zu ähnlichen Resultaten ist auch Piutti[1]) gelangt, der durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Essigsäure- und Ameisensäureäther den Trimesinsäureäther dargestellt hat:

$$\begin{matrix} CH_2 \; \overline{Na + OC_2H_5} \; CHO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = CHO.CH_2.CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa.$$

Der intermediär gebildete Haldaldehyd des Malonsäureäthers condensirt sich unter Austritt von Wasser im Sinne folgenden Schemas:

$$\begin{matrix} & CHO & & \\ & \diagdown & & \\ CH_2.COOC_2H_5 & & .CH_2.COOC_2H_5 \\ | & & | \\ CHO & & CHO \\ & \diagdown & \\ & CH_2 & \\ & | & \\ & COOC_2H_5 & \end{matrix} = \begin{matrix} & CH & \\ COOC_2H_5.C & & C.COOC_2H_5 \\ | & & | \\ HC & & CH \\ & C.COOC_2H_5 & \end{matrix}$$

Die vorliegende Arbeit liefert einige weitere Condensationen, welche mit Oxalsäure- und Ameisensäureäther, als

---

[1]) Ber. XX, 537.

den reactionsfähigsten und interessantesten, gemacht worden sind.

Eine kurze Uebersicht der von mir dargestellten Körper möge hier gegeben werden, während die ausführliche Beschreibung derselben im experimentellen Theile erfolgt.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher, wie Claisen und C. Beyer[1]) gezeigt haben, sich Aetophenon und Oxaläther zu Benzoylbrenztraubensäureäther verbinden, veranlasste mich, auch die Einwirkung des Oxaläthers auf Aceton zu studiren und festzustellen, ob hier nach einem analog verlaufenden Vorgang

$$CH_3COCH_2\,\overline{|H + C_2H_5O}\;CO\,.\,COOC_2H_5 =$$
$$= CH_3CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,COOC_2H_5 + C_2H_2OH$$

der Aether der Acetbrenztraubensäure $CH_3COCH_2COCO_2H$ gebildet wird. In der That wirken Aceton und Oxaläther schon bei Anwendung einer ganz verdünnten Natriumäthylatlösung mit solcher Leichtigkeit auf einander ein, dass die Reaction gemässigt werden muss. Die Reaction verläuft im Sinne obiger Gleichung.

Es wurde weiter versucht, durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Oxaläthers zu dem Acetondioxaläther

$$CH_2\,.\,COCO_2C_2H_5$$
$$CO$$
$$CH_2CO\,.\,CO_2C_2H_5$$

zu gelangen.

Dieser letztere Körper müsste durch Wasserentziehung leicht in Chelidonsäure

[1]) Ber. XX, 2078.

$$\begin{array}{l} CH = C - COOH \\ \;\;| \qquad\quad \diagdown \\ CO \qquad\quad O \\ \\ CH = C - COOH \end{array}$$

überführbar sein, womit dann ein neuer und bequemer Ausgangspunkt für die Synthese der Pyron und Pyridongruppe gewonnen sein würde. Wenn auch das Experiment diese Schlüsse nicht bestätigt hat, so bleibt es doch nicht ganz ohne theoretische Bedeutung. Man kann sich nämlich dies so erklären, dass beim Acetylbrenztraubensäureäther

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHH \\ | \\ COCO_2C_2H_5 \end{array}$$

die zwischen zwei Carbonylen sitzende Methylengruppe eher substitutionsfähig ist als die Methylgruppe und so Körper von folgender Zusammensetzung:

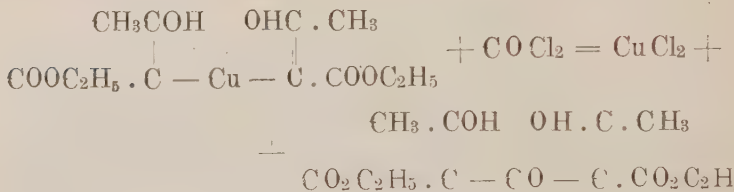
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH - COCOOC_2H_5 \\ COCOOC_2H_5 \end{array}$$

gebildet werden.

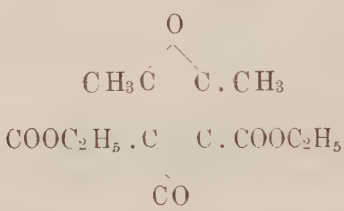
Die Darstellung von Derivaten der Chelidonsäure hoffe ich auf eine andere Weise zu bewerkstelligen. Conrad und Guthzeit[1]) haben nämlich gezeigt, dass durch Einwirkung

[1]) Ber. XIX, 19.

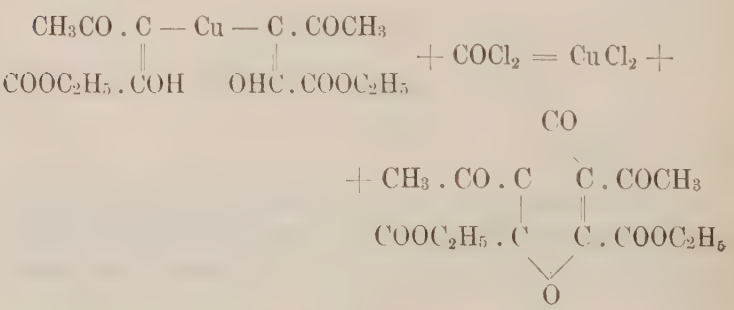
von $COCl_2$ auf das Kupfersalz des Acetessigäthers der Aether der Carboxyldehydracetsäure nach folgendem Schema entsteht:



Dieser hypothetisch angenommene Körper geht unter Wasserabspaltung in den Dehydracetsäureäther über:



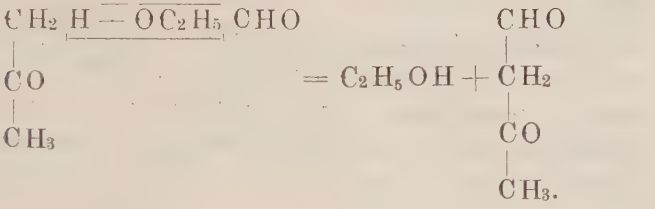
Da sich der Acetylbrenztraubensäureäther dem Acetessigäther in manchen Beziehungen ähnlich verhält, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung von $COCl_2$ auf sein Kupfersalz eine diacetylirte Chelidonsäure entstehe, wobei die Reaction folgendermassen verlaufen würde:



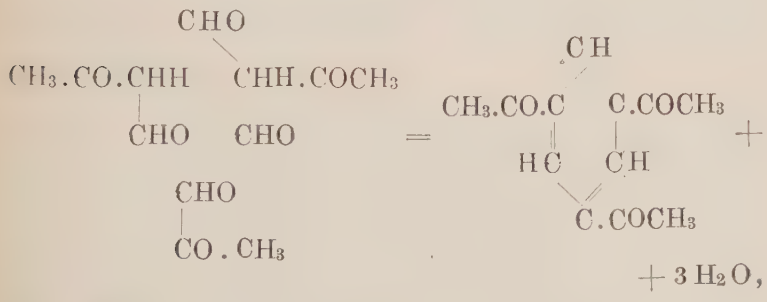
Den Versuch möchte ich mir vorbehalten.

Claisen und Fischer[1]) haben in der allerletzten Zeit gezeigt, dass durch Anwendung von Ameisensäureäther statt der bisher gebrauchten anderen Säureäther Ketoaldehyde von der allgemeinen Formel $R.CO.CH_2COH$ zu erhalten sind. Auf diese Weise haben sie durch Condensation eines Gemenges von Acetophenon und Aethylformiat mittelst Natriumäthylat Benzoylacetaldehyd $C_6H_5COCH_2CHO$ dargestellt.

Ich versuchte nun diese letzte Reaction auch auf das Aceton auszudehnen, um zu dem Acetylacetaldehyd CH_3COCH_2CHO zu gelangen:



In der That verläuft die Reaction wie sie erwartet wurde. Versucht man jedoch, den Aldehyd aus seinen Salzen durch Ansäuern frei zu machen, so condensirt er sich, analog dem hypothetischen Formylessigäther von Piutti, der Trimesinsäure liefert, unter Austritt von 3 Molekülen Wasser zu Triacetylbenzol im Sinne folgender Gleichung:



[1]) Ber. XX, 2191.

womit ein neuer und bequemer Uebergang von der fetten zur aromatischen Reihe gegeben ist.

Ich habe ferner durch Einwirkung von Phenylhydrazin sowohl auf Acetylbrenztraubensäureäther, wie auch auf das Natriumsalz des im freien Zustande nicht beständigen Acetylacetaldehyd Pyrazole erhalten, die den von Knorr aus Phenylhydrazin und Acetessigäther erhaltenen analog oder ähnlich sind. Ihre Beschreibung folgt im experimentellen Theile.

Den letzten Theil der Arbeit bilden einige Homologe des Benzoylacetons $C_6H_5COCH_2COCH_3$, die ich durch Einwirkung von Acetophenon auf die Homologen der Essigsäure erhalten habe. Auf diese Weise habe ich die höheren Glieder der β-Diketone und zwar Propionyl-, n. butyryl-, iso-butyryl-, waleryl - acetophenon, sowie ihre schön krystallisirenden Amide und ihre gut charakterisirten Kupferverbindungen dargestellt.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Aetylbrenztraubensäureäthers $CH_3COCH_2COCOOC_2H_5$.

In 400 g absoluten Alkohols werden 23 g Natrium in dünnen Scheiben allmählich eingetragen; man lässt dann die Lösung erkalten und kühlt sie während des Eintragens mit einer Mischung von 75 ccm Aceton und 135 ccm Oxaläther mit Eis. Nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einer schwefelgelben krystallinischen Masse erstarrt, die im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetbrenztraubensäureäthers besteht. Nach 24stündigem Stehen wird es abfiltrirt, mit Ligroin wiederholt ausgewaschen, auf Thonteller gebracht und im Exsiccator getrocknet. Das Salz stellt jetzt eine hornartige gelbe Masse dar, die sich leicht pulvern lässt. Die Ausbeute beträgt 128 g Natriumsalz.

Zur Darstellung des freien Aethers wird das getrocknete Natriumsalz mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, sofort mit Aether aufgenommen, getrennt, getrocknet und nach Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Der Acetylbrenztraubensäureäther kann auch durch directes Ansäuern des Natriumsalzes ohne vorheriges Abfiltriren gewonnen werden, doch ist die Ausbeute im letzteren Fall minder gut und das

Produkt unrein, während aus dem getrockneten Salze ziemlich reiner Aether entsteht, welcher durch einmaliges Destilliren im Vacuum analysenrein erhalten wird. Die Umsetzung erfolgt so glatt und die Ausbeute ist eine so reichliche, dass die Darstellung des Aethers kaum mehr Zeit und Mühe erfordert, als etwa die des Acetessigäthers. Die Ausbeute beträgt gegen 50 %.

Der Acetylbrenztraubensäureäther siedet unter 40—41 mm Druck bei 134—135°, unter gewöhnlichem Drucke bei 213 bis 215°. Oxaläther siedet unter 40—41 mm bei 104—105°. Die Siedepunktdifferenz (30°) ist also ziemlich dieselbe wie bei gewöhnlichem Drucke. Er bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Abkühlen mit Eiswasser oder beim Stehen in Wintertemperatur zu einer schon bei 18° wieder schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt. Sein specifisches Gewicht bei 21° mit der Westphal'schen Wage bestimmt, wurde zu 1,124 gefunden. Im Sonstigen zeigt er alle für die Atomgruppirung — $CH_2 . CO . CH_2$ — charakteristischen Eigenschaften: mit Eisenchlorid gibt er in alkoholischer Lösung eine tiefdunkelrothe Färbung, die einen Stich ins Gelbrothe besitzt; mit Eisensulfat ($FeSO_4$) eine prachtvolle violette Färbung, ähnlich der Pyrazolreaction, mit Eisessig gekocht färbt sich sein Natriumsalz wie Kaliumpermanganat. In Schwefelsäure löst sich der Aether mit blassgelber Färbung, die beim Durchschütteln der Mischung mit gewöhnlichem Benzol in eine intensiv dunkelrothe, nachher rothviolette übergeht. Reines Benzol zeigt diese Reaction nicht; dieselbe wird also jedenfalls durch das Thiophen bewirkt, welches bekanntlich mit den meisten die Gruppe COCOOH enthaltenden Körpern solche intensive Färbungen liefert. Mit Anilin erwärmt sich der Aether beim einfachen Vermischen und bildet unter Wasserabgabe ein flüssiges Phenylimid. Mit Phenylhydrazin vereinigt er sich unter lebhaftem Aufkochen zu einem dickflüssigen Oele unter Bildung von Pyrazolen, welche weiter unten beschrieben werden.

Die Analysen des Aethers ergaben folgende mit der Formel $C_9H_{10}O_4$ übereinstimmende Zahlen:

1. 0,2665 g angewandter Substanz lieferte 0,5163 g Kohlensäure und 0,1562 Wasser.
2. 0,2630 angewandter Substanz lieferte 0,5120 Kohlensäure und 0,1558 Wasser.

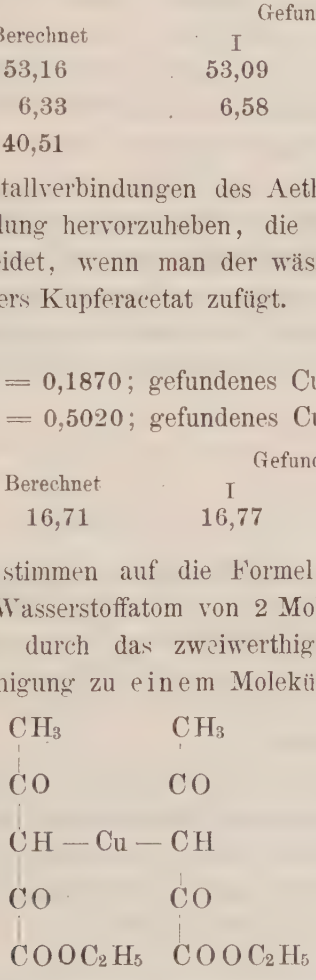
	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	53,16	53,09	52,84
H	6,33	6,58	6,51
O	40,51		

Von den Metallverbindungen des Aethers ist namentlich die Kupferverbindung hervorzuheben, die sich in hellgrünen Nädelchen abscheidet, wenn man der wässerig alkoholischen Lösung des Aethers Kupferacetat zufügt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. Angew. S. = 0,1870; gefundenes CuO = 0,0390.
2. Angew. S. = 0,5020; gefundenes CuO = 0,1045.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Cu	16,71	16,77	16,60.

Die Zahlen stimmen auf die Formel $C_{14}H_{18}O_8Cu$; es wird also je ein Wasserstoffatom von 2 Molekülen Acetbrenztraubensäureäther durch das zweiwerthige Kupfer ersetzt, wobei eine Vereinigung zu einem Molekül stattfindet:



ganz analog dem Kupfersalze des Acetessigäthers.

Das Zinkacetat gibt in einer alkoholischen Lösung des Aethers einen voluminösen weissen, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag.

Die freie Acetbrenztraubensäure $CH_3.CO.CH_2CO.COOH$ habe ich nicht im freien Zustande darstellen können. Durch allmähliche Zersetzung des Natriumacetylbrenztraubensäureäthers mit Wasser, nachherigen Zusatz von Mineralsäuren und Ausschütteln mit Aether erhielt ich eine weisse krystallinische Masse, die, wie ihr Verhalten gegen Calciumacetat zeigte, keine oder nur Spuren von Oxalsäure enthielt und vielleicht grösstentheils aus der gesuchten Ketonsäure bestand. Beim Versuche jedoch, diese im Wasser schwer lösliche Säure aus heissem Wasser umzukrystallisiren, trat starkes Aufschäumen, wie von entweichender Kohlensäure, ein, und aus der erkalteten Lösung schied sich eine schön krystallisirende, dem Ansehen nach ganz einheitliche Säure ab, welche bei 90—91° schmolz und bei der Analyse andere als die erwarteten Zahlen ergab.

1. Angewandte S. = 0,2485; gef. Kohlensäure 0,4593; Wasser 0,1263.
2. Angew. S. = 0,2665; gef. Kohlendioxyd = 0,4875; Wasser 0,1391.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden I	Gefunden II
C	50,00	49,76	49,88
H	5,56	5,64	5,79
O	44,44		

Diese Zahlen entsprechen am nächsten der Formel $C_9H_{12}O_6$, also einem Körper, der durch Zusammentritt zweier Moleküle Acetbrenztraubensäure unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure entstanden ist:

$$2\,C_5O_4H_6 - CO_2 = C_9H_{12}O_6.$$

Bei der Leichtigkeit, mit welcher, wie Claisen[1]) gezeigt hat, Aldehyde auf die Atomgruppirung —CO.CH_2.CO— einwirken, ist es nicht unwahrscheinlich, dass zunächst unter Abspaltung von Kohlensäure der Aldehyd CH_3COCH_2CHO gebildet wird, der sich indess mit einem Molekül noch unzersetzter Acetbrenztraubensäure weiter zu der obigen Säure verbindet:

$$CH_3COCH_2CHO + CH_3.CO.CH_2.CO.COOH = CH_3.CO.CH_2.CH(OH)\,CH_3.CO.CH.COCOOH.$$

Durch andere Versuche abgehalten, konnte ich bis jetzt die Reindarstellung der Säure nicht ermitteln, doch hoffe ich, dass bei Vermeidung hoher Temperaturen die Kohlensäureentwickelung hintangehalten werden kann und so die reine Acetylbrenztraubensäure zu erhalten ist.

Bildung von Pyrazolderivaten.

Knorr hat gezeigt[2]) dass die meisten β-Diketone von der Formel R′—CO.CH.R″.CO—R‴ mit primären aromatischen Hydrazinen unter Bildung von Pyrazolderivaten reagiren können. So hat er durch Einwirkung von Benzoylacetessigäther auf Phenylhydrazin den Carbonsäureäther einer tertiären Base, den Diphenylmethylpyrazolcarbonsäureäther gewonnen, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die folgende Constitutionsformel zukommt:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 218, 121.
[2]) Berichte 18, 311, 931, 2256 und Ann. 238, 137.

$$C_{13}H_{14}O_4 + C_6H_8N_2 = C_{19}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O.$$

$$\begin{array}{c} N\,C_6H_5 \\ / \\ N \quad C.CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5C - C.CO_2C_2H_5. \end{array}$$

In ähnlicher Weise erhielt er durch Einwirkung von Acetessigäther auf Phenylhydrazin als schliessliches Reactionsprodukt 1) Phenyl- 3) methyl- 5) pyrazolon.

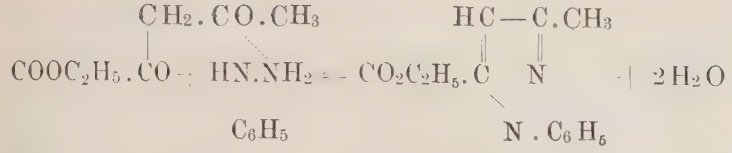
$$\begin{array}{c} 1.\ N.C_6H_5 \\ / \quad \backslash \\ 2.\ N \quad CO\ 5. \\ \| \quad\quad | \\ 3.\ CH_3C - CH_2\ 4. \end{array}$$

Ich habe die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxaläther studirt und bin zu Körpern gekommen, die den von Knorr erhaltenen ganz analog sind.

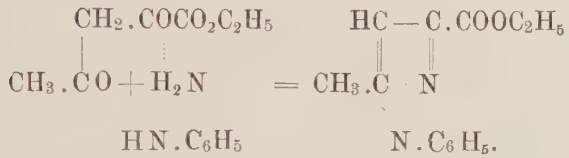
Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylbrenztraubensäureäther konnte nach verschiedenen Richtungen hin verlaufen. Da das letztere zwei zur Condensation mit Phenylhydrazin befähigte Carbonyle enthält, so konnten 1. ein Molekül, 2. zwei Moleküle des ersteren mit einem Molekül Aether in Reaction treten, oder es konnten 3. — nach Analogie der Beobachtungen von Knorr und E. Fischer über die Condensation von Phenylhydrazin mit β-Diketonen — die Bildung von Pyrazolabkömmlingen erfolgen.

Das Experiment bestätigte den letzteren Fall; es bilden sich zwar primär anscheinlich Hydrazide unter Austritt von einem Wasser, aber die ersten greifbaren Produkte sind Pyrazolderivate, welche aus den ersteren durch Austritt eines weiteren Moleküls Wasser entstehen.

Die Reaction kann durch folgendes Schema erklärt werden:



oder



Nach der von Knorr vorgeschlagenen Nomenklatur ist der Körper entweder als 1. Phenyl-, 3. Methyl-, 5. Carboxäthylpyrazol, oder als 1. Phenyl-, 5. Methyl-, 3. Carboxäthylpyrazol zu benennen.

Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man folgendermassen: man lässt in den gut abgekühlten Acetylbrenztraubensäureäther die berechnete Menge Phenylhydrazin (1 Mol.: 1 Mol.) zufliessen. Die Masse erwärmt sich und in kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Es scheidet sich Wasser ab, welches abgehoben wird, worauf man das gebildete Oel mit Aether aufnimmt, trocknet und nach Abdestilliren des Aethers fractionirt. Das Pyrazolderivat geht unter 30 mm Druck bei 212—225° unter theilweiser Zersetzung über, welche wahrscheinlich von der Bildung complicirterer Moleküle, etwa Dipyrazole, herrühren mag; unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 317—322°. Der Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther kann auch durch Kochen des durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Acetylbrenztraubensäureäther erhaltenen Oeles nach vorherigem Versetzen mit Eisessig erhalten werden. Nach etwa zweistündigem Kochen trennt man das Oel, wäscht es ein oder zwei Mal mit Wasser gut aus, trennt es wieder und

erhält auf diese Weise ein Produkt, welches sich zu den folgenden Versuchen als geeignet erwiesen hat.

Der Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther lässt sich mit grosser Leichtigkeit verseifen: 40 g unreinen Aethers werden in Alkohol gelöst und in die siedend heisse Lösung 2 Mol. (14 g) NaOH allmählich eingetragen. Man kocht es so lange, bis eine Probe mit Wasser versetzt keine ölige Ausscheidung erfährt, ein Zeichen, dass die Verseifung zu Ende ist. Man verdampft dann den Alkohol, verdünnt mit Wasser und setzt unter Wasserabkühlung die berechnete Menge Salzsäure (3 6 g von 39 %) hinzu. Es scheidet sich die Säure in kurzer Zeit in weissen flockigen Massen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolut trockenem Aether und Trocknen im Vacuum analysenrein wird. Schmelzpunkt 134—136°; bei 200° spaltet sie Kohlensäure ab; bei 210° ist die Gasentwickelung sehr stark. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, schwer im Wasser.

Analyse der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure:

1. Angew. S. = 0,2150; gefundene Kohlensäure 0,5110; Wasser 0,0988.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	65,34	64,84	
H	4,95	4,98	
N	13,86		13,99
O	15,84		

Phenylmethylpyrazol.

Beim Destilliren der Pyrazolcarbonsäure entweicht ein Molekül Kohlendioxyd und es destillirt unter gewöhnlichem Druck bei 256—257° Phenylmethylpyrazol als schwach gelb gefärbtes Oel. Sein specifisches Gewicht, bei 15° bestimmt, wurde zu 1,0850 gefunden. Es wird beim Abkühlen mit

Kältemischung theilweise fest; bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es flüssig. Ebenso wie der beschriebene Pyrazolcarbonsäureäther und Carbonsäure löst sich das Phenylmethylpyrazol in starken Mineralsäuren und wird durch viel Wasser wieder ausgeschieden.

Analyse.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	75,94	75,44	75,39
H	6,33	6,59	6,61
N	17,72	17,62	17,58

Alle diese Pyrazolderivate werden durch Natrium in alkoholischer Lösung in wasserstoffreichere Basen übergeführt, die die Reaction der Pyrazolinbasen in ausgezeichneter Weise zeigen. Der Versuch wird in folgender Weise angestellt: Ein Tropfen der Pyrazolbase wird in wenig Alkohol gelöst, bis zum Sieden erhitzt und der heissen Lösung ein Stückchen Natrium zugegeben. Nach der Lösung des Metalls verdünnt man mit Wasser, säuert an und fügt einen Tropfen Eisenchlorid, Kaliumdichromat oder Natriumnitritlösung zu. Die Flüssigkeit nimmt dann eine prachtvolle fuchsinrothe Färbung an.

Darstellung des Acetylacetaldehyds und seiner Derivate.

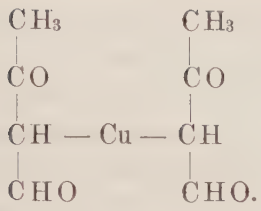
In einem Kolben werden schnell 21 g alkoholfreien Natriumäthylats abgewogen, mit 200 ccm absolut trockenen Aethers versetzt und in eine Kältemischung gestellt. Zum Gemenge trägt man nun unter häufigem Schütteln und Umrühren, am besten mit einem Thermometer, um die Temperatur auch controliren zu können, allmählich eine Mischung von 22 ccm Aceton

und 24 ccm Aethylformiat. Die Temperatur steigt gewöhnlich bis auf 20°, wobei man eine Gasentwickelung wahrnimmt, die wahrscheinlich aus Kohlenoxydgas besteht. Das Ganze erstarrt nach kurzer Zeit zu einer gelblich weissen Masse, die durch Oxydation von der Oberfläche her etwas gebräunt wird. Nach 6—7stündigem Stehen filtrirt man ab, wäscht mit Aether gut aus und bringt das äusserst hygroskopische und zerfliessliche Salz, welches grösstentheils aus dem Natriumsalz des Acetylacetaldehyds besteht, auf Thonteller rasch in Exsiccator und evacuirt. Das Natriumsalz stellt ein gelblich weisses lockeres Pulver dar, welches in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss. Aus ihm wurde durch Umsetzung mit Kupferacetat das Kupfersalz des Ketoaldehyds dargestellt. Zu diesem Zwecke löst man eine berechnete Menge Natriumacetylacetaldehyd $CH_3COCHNa.CHO$ in wenig Wasser auf und trägt die äquivalente Menge Kupferacetat ein (1 Mol. Kupferacetat : 2 Mol. Natriumsalz). Nach kurzer Zeit scheidet sich das Salz in hellgrünen Blättchen, die in Wasser, Säuren und einem Ueberschuss von Kupferacetat leicht löslich sind. Das aus Wasser umkrystallisirte Kupfersalz ergab bei der Analyse folgende auf die Formel $C_8H_{10}CuO_4$ gut stimmende Za len:

1. 0,1370 Substanz lieferte 0.2069 CO_2 und 0.0568 H_2O.
2. 0,1172 S. ergab 0,0392 CuO.
3. 0,1934 S. ergab 0,0654 CuO.

	Berechnet	Gefunden I	II	III
Cu	27,03		26,68	26,95
C	41,37	41,19		
H	4,29	4,60		
O	27,31			

Demnach besitzt der Kupferacetylacetaldehyd folgende Structurformel:



Den freien Acetylacetaldehyd habe ich nicht isoliren können; er polymerisirt sich sofort beim Ansäuern des Natriumsalzes sowohl mit Salzsäure wie mit Essigsäure zu weissen Flocken, die, wie die Analyse und die bald folgenden Identitätsnachweise zeigten, aus ganz reinem Triacetylbenzol $C_6H_3(COCH_3)_{3\ 1,\ 3,\ 5}$ bestanden, also aus einem Körper, der durch Zusammentritt dreier Moleküle Acetylacetaldehyd unter Austritt von drei Molekülen Wasser entstand:

$$3CH_3COCH_2CHO = C_6H_3(COCH_3)_3 + 3H_2O.$$

Analyse des Triacetylbenzols.

1. Angew. S. — 0,1526; gefundene Kohlensäure 0,3928; Wasser 0,082.
2. Angew. S. — 0,1983; gefundene Kohlensäure 0,5120, Wasser 0,1076.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	70,58	70,20	70,41
H	5,88	5,92	6,04
O	23,53		

Zur Identificirung wurde das Triacetylbenzol zu Trimesinsäure oxydirt. Ein Versuch, dasselbe mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung zu oxydiren, zeigte, dass der Körper zum grössten Theil verbrennt, so dass ich auf diesem Wege die Trimesinsäure bloss qualitativ wegen geringer Quantität mittelst des Baryumsalzes nachweisen konnte. Dagegen

ist es mir gelungen, durch Oxydation des Triacetylbenzols mit verdünnter Salpetersäure genügende Mengen von Trimesinsäure zu erhalten. Zu diesem Zwecke versetzte ich 4 g Triacetylbenzol mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure, verdünnte die entstandene klare Lösung mit etwa der dreifachen Menge Wasser, bis eine Trübung in Folge Ausscheidens von Triacetylbenzol eintrat und erhitzte auf dem Wasserbade oder vorsichtig unter freier Flamme. Nach kurzer Zeit trat eine ziemlich starke Gasentwickelung von entweichender Kohlensäure ein; die Flüssigkeit wurde weiter eingeengt und abgekühlt; es scheidet sich dann die Trimesinsäure in weissen kurzen Prismen. Da sie selbst keinen genauen Schmelzpunkt besitzt, wurde der Trimesinsäuremethyläther gemacht und dessen Schmelzpunkt bestimmt. Zu diesem Zwecke versetzte ich in einem Reagenzrohre ungefähr 0,1 der Substanz mit überschüssigem PCl_5, erwärmte unter Umrühren auf dem Wasserbade bis zur Verflüssigung der Masse, liess erkalten und trug dann Methylalkohol ein. Es bildete sich jetzt der Methyläther, welcher mit Aether aufgenommen wurde; die ätherische Lösung ward getrennt, mit etwas Soda zur Abstumpfung der etwa noch vorhandenen Trimesinsäure gewaschen, wieder getrennt und der Aether auf einem Uhrglase abgedünstet. Es scheidet sich nun der von Piutti aus trimesinsaurem Silber und Methyljodid dargestellte Trimesinsäuremethyläther, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 140—142° schmilzt; Piutti gibt 143° an. Dieses Verfahren ist besonders da zu empfehlen, wo kleine Quantitäten Substanz zur Verfügung stehen.

Ferner wurde aus der Trimesinsäure das Baryumsalz dargestellt und analysirt. Ich löste dazu die Trimesinsäure in Wasser unter Zusatz von Ammoniak und gab zu der klaren Lösung Baryumacetat zu. In kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln, welche vorzugsweise aus dem Baryumsalz der Säure besteht. Zur Lösung der Verunreinigungen verdünnt man nun das Ganze mit Wasser,

kocht auf dem Wasserbade, filtrirt heiss ab und wäscht einige Male mit heissem Wasser auf dem Filter gut aus. Die Beimengungen gehen in Lösung, während das in heissem Wasser sehr schwach lösliche Baryumtrimesinat zurückbleibt. Auf diese Weise habe ich analysenreines Produkt erhalten, während in concentrirter Lösung und in der Kälte gefälltes Baryumsalz etwas zu niedrigen Baryumgehalt zeigte.

0,2045 angewandter Substanz lieferte 0,1679 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	48,81	48,30

Diese Versuche stellen es ausser jeden Zweifel, dass der Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$ Triacetylbenzol ist. Dasselbe schmilzt bei 162—163°, ist leicht löslich in Säuren, schwer in Alkohol und Aether, noch schwerer in Wasser.

Die Ausbeute betrug von 70 ccm Aceton 14 g Triacetylbenzol.

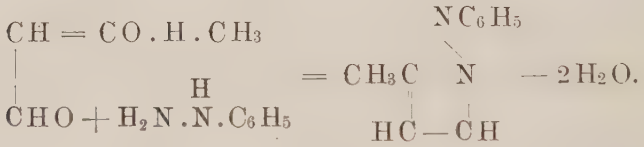
Zur Identificirung des Acetylacetaldehyds liess ich auf sein Natriumsalz essigsaures Phenylhydrazin einwirken, um auf diesem Wege dasselbe Pyrazolderivat zu erhalten, welches ich durch Abbau aus dem früher beschriebenen Phenyl-methylpyrazolcarbonsäureäther bekommen habe. Zu diesem Zwecke löste ich das trockene Natriumsalz in Wasser, versetzte mit der äquivalenten Menge Eisessig und Phenylhydrazin und schied das abgeschiedene Oel mit dem Scheidetrichter ab; die abgetrennte Flüssigkeit wurde noch mit Aether 2—3 Male extrahirt, um das in ihr gelöste Pyrazol aufzunehmen; nach Abdestilliren des Aethers wurden beide Portionen vereinigt und fractionirt. Siedepunkt 254—257°; durch Abbau erhaltenes siedet bei 256—257°. Spec. Gewicht, bei 15° bestimmt, wurde zu 1,0805 gefunden; das erste unter gleichen Bedingungen zeigte das spec. Gewicht 1,0850. Die Analyse

ergab Zahlen, welche auf das Phenylmethylpyrazol gut stimmen.

Angewandte Substanz 0,2349; gef. CO_2 0,6531; gef. H_2O 0,1371.

	Berechnet	Gefunden
C	75,94	75,82
H	6,33	6,48
N	17,72	18,01

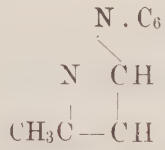
Den Verlauf der Reaction kann man sich folgendermassen vorstellen:



Demnach wäre dies als 1. Phenyl-, 5. methyl-pyrazol zu bezeichnen, während das durch Abbau erhaltene als 1. Phenyl-, 3. methyl-pyrazol betrachtet werden könnte: diese Isomerie würde dann gewisse Unterschiede der physikalischen Eigenschaften beider Körper erklärlich scheinen lassen, so z. B. die geringe Differenz des specifischen Gewichtes, sowie den Unterschied im Aggregatzustande; während nämlich das aus dem Acetylbrenztraubensäureäther erhaltene Pyrazolderivat selbst nach langem Stehen flüssig bleibt und erst bei Anwendung von Kältemischung zu Nadeln theilweise erstarrt, welche schon bei niedriger Temperatur wieder schmelzen, wird das aus dem Acetylacetaldehyd gewonnene Pyrazolderivat nach einigen Tagen fest und schmilzt erst bei 36—37°. Sonst zeigt es alle Eigenschaften der Pyrazole, ist leicht löslich in starken Säuren und kann daraus durch Ammoniak ausgefällt werden, so dass man es auf diese Weise in reinem Zustande erhalten kann; es zeigt ebenfalls in ausgezeichneter Weise die Pyrazolreaction wie

auch seine Salze mit Säuren durch viel Wasser dissociirt werden.

Knorr[1]) beschreibt andererseits einen Körper, den er durch Reduction der Pyrazolone mit Zinkstaub erhalten hat, und dem er die Formel



zuschreibt, der also mit meinem 1. Phenyl-, 3. methyl-pyrazol identisch sein sollte; derselbe besitzt aber einen viel höheren Siedepunkt; er siedet unter 42 mm Druck bei 230°, während beide Phenylmethylpyrazole, sowohl das synthetische wie das durch Abbau erhaltene, unter gewöhnlichem Drucke bei 254 bis 257° sieden. Vielleicht beruht jedoch diese Differenz im Siedepunkt in der kleinen Menge Substanz, die Knorr nach seinen Angaben zur Verfügung hatte. Den Schmelzpunkt gibt er nicht an.

[1]) Ann. 238, 137.

Zweiter Theil.

Homologe des Benzoylacetons

$C_6H_5COCH_2COCH_3$.

Analog der von C. Beyer und Claisen gemachten Condensation zur Erhaltung des Benzoylacetons, welches schon E. Fischer auf anderem Wege erhalten hatte, habe ich durch Einwirkung des Acetophenons auf die Homologen der Essigsäure die höheren β-Diketone dargestellt. Der Versuch wurde von der Propionsäure bis zur Valeriansäure ausgedehnt: dabei zeigte sich eine rasche Abnahme der Ausbeute bei den höheren Gliedern, so dass bei dem Valeriansäureäther von 75 ccm angewandten Aethers kaum 3—4 ccm Diketon erhalten wurden, während bei dem Propionyldiketon die Ausbeute etwa 40 % der theoretischen Menge betrug.

Alle höheren β-Diketone sind ölige Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch, welche im Vacuum unzersetzt destilliren und schön krystallisirende Amide sowie Kupferverbindungen liefern.

Darstellung des Propionylacetophenons

$C_6H_5COCH_2COCH_2CH_3$.

Es wurden in einem kleinen Rundkolben 6.8 g alkoholfreien Natriumäthylats rasch abgewogen, mit 40 ccm trockenen Benzols verdünnt und dazu unter Eiskühlung eine Mischung von 11,65 ccm Acetophenon und 11,41 ccm Propionsäureäther eingetragen. Es tritt unter Erwärmung Lösung ein; nach

kurzer Zeit scheidet sich ein gelb bis braun gefärbtes Salz aus, welches vorzugsweise aus dem Natriumsalz des Diketons besteht. Das Reactionsprodukt wurde im Eiswasser etwa 24 Stunden stehen gelassen, dann mit ca. 50 ccm Eisessig versetzt, mit Wasser verdünnt und gleich mit Aether wiederholt aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zur Neutralisirung der Säure mit Soda versetzt, mit dem Scheidetrichter getrennt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Ganz derselben Behandlung wurden auch die anderen Diketone unterworfen und auch die entsprechenden Mengen zur Einwirkung genommen. Vor Allem muss man mit kleinen Quantitäten und bei niedriger Temperatur arbeiten, da sonst die Reaction in anderem Sinne verläuft; so erhielt ich z. B. beim Verarbeiten grösserer Mengen (65 ccm Propionsäureäther und 57 ccm Acetophenon), wobei eine heftige Reaction eingetreten ist, ein höher siedendes Condensationsprodukt von syrupartiger Consistenz, welches nach längerem Stehen (3—4 Wochen) in weissen glänzenden Blättchen theilweise auskrystallisirte, das ich aber nicht weiter untersucht habe. Dasselbe Verhalten zeigten auch die anderen Diketone, so dass ich, bei der Einwirkung von grösseren Mengen von Säureäthern auf Acetophenon ohne Abkühlen und nachheriges Erhitzen auf dem Wasserbade während einiger Stunden, höher siedende Oele erhielt, die ebenfalls nicht untersucht wurden.

Das auf die erste beschriebene Weise erhaltene Propionylacetophenon geht unter 30—31 mm Druck bei 170—172° als farbloses Oel unzersetzt über, unter gewöhnlichem Druck bei 276—277°. Das specifische Gewicht, bei 15° bestimmt, wurde zu 1,0810 gefunden.

Seine Bildung entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_5CO.CH_2\boxed{.H + OC_2H_5}CO.CH_2CH_3 =$$
$$= C_6H_5COCH_2CO.CH_2CH_3 + C_2H_5OH.$$

Analyse des Propionylacetophenons.

1. Angew. S. = 0,2443; gefundene Kohlensäure 0,6703; Wasser 0,1563.
2. Angew. S. = 0,2012; gef. CO_2 = 0,5533, H_2O = 0,1314.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	75,00	74,81	75,00
H	6,81	7,09	7,25
O	18,19		

Das n. Butyrylacetophenon wurde nach gleicher Weise aus Acetophenon und n. Buttersäureäther erhalten; es siedet unter 24mm Druck bei 174° und stellt ein farbloses Oel dar; sein spec. Gewicht bei 15° beträgt 1.0610; es bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2\overline{H + OC_2H_5}CO.CH_2CH_2CH_3 =$$
$$= CH_3CH_2CH_2COCH_2COC_6H_5 + C_2H_5OH,$$

doch steht seine Ausbeute beträchtlich hinter der des Propionylacetophenons zurück.

Analyse des n. Butyrylacetophenons.

0,2446 angew. S. lieferte 0,6760 CO_2 und 0,1634 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75,79	75,45
H	7,36	7,42
O	16,85	

Das Iso-Butyrylacetophenon $C_6H_5COCH_2COCH\begin{matrix}-CH_3\\-CH_3\end{matrix}$ aus Acetophenon und Iso-Buttersäureäther erhalten, stellt eine farblose unter 26mm Druck bei 170° siedende Flüssigkeit dar.

0,2362 angew. S. lieferte 0,6554 CO_2 und 0,1577 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	75,79	75,67
H	7,36	7,41
O	16,85	

Das Valerylacetophenon $C_6H_5COCH_2COC_4H_9$, aus Valeriansäureäther und Acetophenon bereitet, bildet ein schwach gelb gefärbtes, unter 30 mm Druck bei 183—184° siedendes Oel.

Die β-Diketone geben schön krystallisirende Kupfersalze von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{lll} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CH & -Cu- & CH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CH_2R & & CH_2R, \end{array}$$

die sich als blassgrüne bis tief dunkelgrüne krystallinische Niederschläge abscheiden, wenn man der alkoholischen Lösung des Diketons Kupferacetat zufügt. Die Kupferverbindungen sind leicht löslich in heissem Alkohol und können daraus umkrystallisirt werden.

Analyse des Propionylacetophenonkupfers.

1. Angew. S. = 0,2026; gef. CuO = 0,0386.
2. Angew. S. = 0,1383; gef. CuO = 0,0204.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Cu	15,23	15,19	15,22

Das Kupfersalz des Iso-Butyrylacetophenons unterscheidet sich von dem vorhergehenden Kupfersalze nur durch seine dunklere Farbe.

Analyse des Iso-Butyrylacetophenonkupfers.

0,2114 angew. S. ergab 0,0378 CuO.

	Berechnet	Gefunden
Cu	14,28	14,25

Das n. Butyrylacetophenonkupfer ist dem vorhergehenden ganz ähnlich.

0,2924 angew. S. lieferte 0,0523 CuO.

	Berechnet	Gefunden
Cu	14,28	14,14

Amide der β-Diketone.

Alle beschriebenen β-Diketone geben mit Ammoniak schön krystallisirende Amide, deren Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$C_6H_5 . CO . CH_2C . (NH) . CH_2R$$

oder

$$C_6H_5COCH = C(NH_2) . CH_2R.$$

Das Propionylacetophenonamid wurde nach folgendem Verfahren dargestellt: 6 ccm Propionylacetophenon wurden mit 16 ccm gesättigten alkoholischen Ammoniaks in einer Einschmelzröhre im Schiessofen während einiger Stunden auf 120° erhitzt. Der Alkohol wurde im Wasserbade eingedampft, worauf eine weisse krystallinische Masse hinterblieb, welche das Amid darstellt. Dasselbe schmilzt bei 105—106°, ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sowie in heissem Ligroin, woraus es sich am besten umkrystallisiren lässt. So erhielt ich aus einer verdünnten Lösung in Ligroin prachtvolle, lange prismatische Nadeln, welche dem Phtalsäureanhydrid ausserordentlich ähnlich sehen. Es löst sich auch in Salzsäure, ist unlöslich in NaOH und verhält sich ganz wie eine schwache Basis.

Analyse des $C_6H_5COCH_2C.(NH).CH_2CH_3$.

	Berechnet	Gefunden
N	8,00	8,53

Das n. Butyrylacetophenonamid wurde auf gleiche Weise bereitet; aus Ligroin umkrystallisirt bildet es weisse lange Prismen, welche dem vorhergehenden Amid ähnlich aussehen.

Analyse.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
N	7,26	7,66	7,69

Eine krystallographische Messung dieser beiden Amide wird an anderer Stelle erscheinen.

Von Iso-Butyrylacetophenon wurde ebenfalls das Amid dargestellt, aber in so geringer Menge erhalten, dass keine Analyse gemacht werden konnte.